Über das 1-Naphtol-4-merkaptan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Julius Ruppersberg
aus Marburg.

Marburg i. H.
Chr. Schaaf, Spezialdruckerei für Dissertationen.
1914.

Von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 26. 2. 1914.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

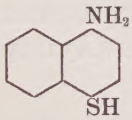
Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556025_0072

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit, die ich auf Veranlassung von Herrn Geh. Rat Professor Dr. Zincke ausführte, behandelt die Darstellung des bisher unbekannten 1-Naphtol-4-merkaptans und dessen Derivate. Sie schließt sich einmal an die Untersuchungen an, die von Zincke und Schütz über das 1-Amino-naphtalin-4-merkaptan[1]).



vorgenommen wurden, dann aber steht die Arbeit in naher Beziehung zu den von Ebel gleichzeitig ausgeführten und kürzlich beendeten Untersuchungen

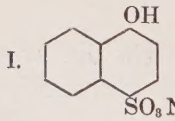
1) Ber. 45, 471 u. 636 (1912).

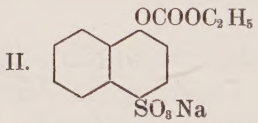
über das 1-Phenol-4-merkaptan und dessen Derivate [1]).

Viele der in der letztgenannten Arbeit über die Phenolderivate gemachten Beobachtungen stimmen mit denen überein, die in der vorliegenden Arbeit in der Naphtalinreihe gemacht wurden.

Als Ausgangsmaterial diente das aus der Technik erhaltene 1,4 Naphtolsulfosaure Natrium. Dieses wurde durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid übergeführt, nachdem es vorher mit chlorkohlensaurem Äthyl behandelt worden war [2]), um die Hydroxylgruppe zu schützen. Die mit dieser Methode gemachten Erfahrungen waren sehr günstige.

Gibt man zu dem in der berechneten Menge Natronlauge gelösten 1,4 Naphtolsulfosaurem Natrium (I) chlorkohlensaures Äthyl hinzu, so entsteht das 1-Carbaethoxynaphtol-4-sulfosaure Natrium (II).



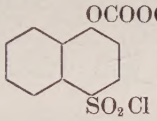


1) Inaug. Diss. Marburg, 1913.

2) E. Fischer, Ber. 41, 2875, (1908).

Die letztgenannte Verbindung läßt sich aus Wasser leicht umkristallisieren und wird so in sehr reiner Form gewonnen. Kochendes Wasser greift also die Carbaethoxyverbindung in keiner Weise an. Auch kaltes Alkali ruft keine Veränderung hervor, während es in der Wärme sofort verseifend wirkt.

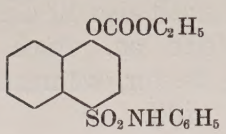
Verreibt man das 1-Carbaethoxynaphtol-4-sulfosaure Natrium mit Phosphorpentachlorid, so erhält man das 1-Carbaethoxynaphtol-4-sulfochlorid (III).

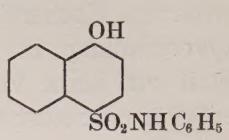
III. 

Diese Verbindung ist haltbar, wenn bei der Darstellung sorgfältig darauf geachtet wird, daß sämtliches etwa vorhandenes Phosphorpentachlorid oder Oxychlorid zerstört wird. Beide Verbindungen werden leicht festgehalten, wenn das Sulfochlorid sich in Klumpen zusammenballt, und die Phosphorchloride in sich einschließt, die dann eine baldige Zerstörung des Materials herbeiführen. Verhindert man dies, so ist auch das rohe Sulfochlorid monatelang haltbar. Noch beständiger ist es, wenn es aus Eisessig, Benzol oder Benzin umkristallisiert ist.

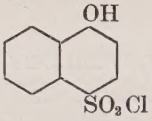
Aus dem 1-Carbaethoxynaphtol-4-sulfochlorid (III) erhält man leicht beim Behandeln mit Anilin das 1-Carbaethoxynaphtol-4-sulfani-

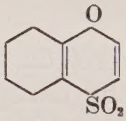
lid (IV) und aus diesem durch Verseifung das 1-Naphtol-4-sulfanilid (V).

IV. 

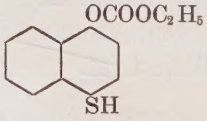
V. 

Die Versuche, aus dem 1-Carbaethoxynaphtol-4-sulfochlorid durch Verseifung das 1-Naphtol-4-sulfochlorid (VI) und aus diesem durch Abspaltung von HCl eine chinonartige Verbindung der Formel VII zu erhalten, schlugen fehl, da, obgleich wegen der Empfindlichkeit der Sulfochloridgruppe nur Säuren angewandt wurden, diese doch schon die Sulfochloridgruppe angriffen und wasserlösliche Produkte (Sulfosäuren) bildeten.

VI. 

VII. 

Analog den Schwierigkeiten, denen Ebel bei Darstellung des 1-Carbaethoxyphenol-4-merkaptans begegnete, zeigten sich auch solche, als das 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptan (VIII) aus dem Sulfochlorid (III) durch Reduktion dargestellt werden sollte.

VIII. 

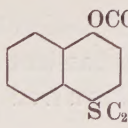
Wurde die Reduktion nach den bekannten Methoden mit Zink und Salzsäure ausgeführt, so wurden Produkte

erhalten, die alkaliunlöslich, also kein Merkaptan waren. Auch die, in der Annahme, daß Disulfid vorläge, erfolgte nochmalige Reduktion des Produktes führte nicht zu alkalilöslichen Verbindungen. Schließlich wurde eine im experimentellen Teil näher beschriebene Methode ausgearbeitet, die reines Merkaptan lieferte. Nach ihr wird die Reduktion des Sulfochlorids in der Weise ausgeführt, daß ein Zwischenprodukt intermediär zur Abscheidung gelangen kann. Die Erfahrung lehrte, daß die Reaktion dann besonders günstig verläuft.

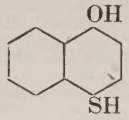
Besonders im umkristallisierten völlig reinen Zustande hat das Merkaptan hervorragende Eigenschaften und ist scheinbar unbegrenzt haltbar, wenn es vor Licht geschützt und tadellos trocken in einem geschlossenen Gefäße aufbewahrt wird. In Alkali ist es leicht löslich, nach einigem Stehen an der Luft trüben sich diese Lösungen infolge von Oxydation des 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptans zum entsprechenden 1,1-Di-Carbaethoxynaphtol-4,4-Disulfid (XIV).

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht die Acetylverbindung des 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptans (IX). Verwendet man, statt Natriumacetat, Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel, so entsteht nicht die Acetylverbindung des 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptans, sondern es findet Oxydation statt und das 1,1-Di-Carbaethoxynaphtol-4,4-Disulfid (XIV) entsteht.

IX.

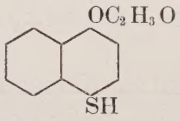


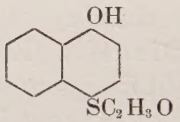
Kocht man das 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptan mit Natronlauge, so wird die Carbaethoxygruppe abgespalten, und es entsteht das 1-Naphtol-4-merkaptan (X),

X. 

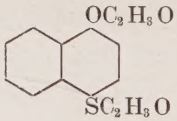
das sich gleich dem 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptan durch gute Haltbarkeit auszeichnet. Es kristallisiert gut, doch ist die Kristallisationsfähigkeit bei weitem nicht so hervorragend wie bei dem 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptan.

Mit Essigsäureanhydrid kann das Merkaptan drei Acetylverbindungen liefern, zwei verschiedene Monoacetylverbindungen (XI u. XII)

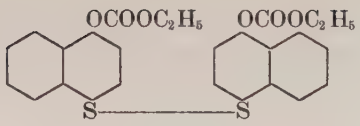
XI. 

XII. 

und eine Diacetylverbindung (XIII); nur letztere wurde dargestellt.

XIII. 

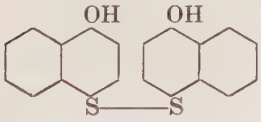
Durch Oxydation des 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptans (VIII) entsteht das 1,1-Di-Carbaethoxynaphtol-4,4-Disulfid (XIV).

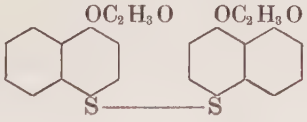
XIV. 

Wie schon oben erwähnt, wurde diese Verbindung ganz wider Erwarten bei dem Versuch, die Acetylverbindung des 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptans mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure darzustellen, erhalten. Obgleich nun auf diese Weise ein Disulfid von vorzüglichen Eigenschaften erhalten wurde, kam diese Methode für die Darstellung des 1,1-Di-Carbaethoxynaphtol-4,4-Disulfids nicht zur Anwendung, da sie erst gefunden wurde, nachdem die Oxydation des 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptans nach den üblichen Methoden versucht und eine gute Darstellungsweise auch gefunden worden war.

Da die Oxydationsversuche, die mit Ferricyankalium und mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung angestellt wurden, versagten, wurde mit Eisenchlorid oxydiert. Die Resultate waren gut.

Aus diesem 1,1-Di-Carbaethoxynaphtol-4,4-Disulfid wird nun leicht durch Kochen mit Natronlauge das 1,1-Di-Naphtol-4,4-Disulfid (XV) erhalten. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht die Acetylverbindung (XVI)

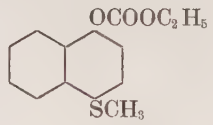
XV. 

XVI. 

Die nun folgenden Versuche erstreckten sich auf die Darstellung der Methyl- und Benzylverbindung des 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptans (VIII) und des 1-Naphtol-4-merkaptans (X), Untersuchungen dieser Verbindungen und deren Verhalten gegenüber den Halogenen und gegenüber Oxydationsmitteln. Es wurden stets zuerst die Carbaethoxyverbindungen dargestellt, da diese bessere Eigenschaften zeigten, und aus diesen dann durch Verseifung die freien Verbindungen.

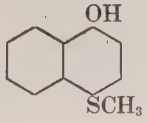
Der Methyläther (XVII) oder kurz das Methylsulfid des 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptans (VIII) entsteht beim Schütteln des letzteren mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung. Da jedoch bei der auftretenden Erwärmung leicht Verseifung eintritt, falls Natronlauge angewendet wird, so muß, statt dieser, Sodalösung verwendet werden. Bei Verwendung von Natronlauge entsteht ein Gemisch von 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfid (XVII) und Dimethyläther (XX). Ferner entsteht noch 1-Naphtol-4-methylsulfid (XVIII), welche Verbindung aber in der Natronlauge gelöst bleibt.

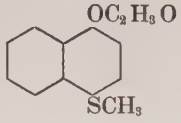
XVII.



Das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfid kann nun durch Kochen mit Natronlauge ver-

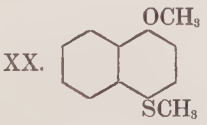
seift werden, es entsteht dann das 1-Naphtol-4-methylsulfid (XVIII) und aus diesem durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure die Acetylverbindung (XIX).

XVIII. 

XIX. 

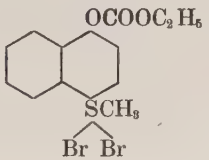
Versetzt man das 1-Naphtol-4-methylsulfid (XVIII) mit 2 Mol. Brom, so entsteht sofort ein Körper von schöner rotbrauner Farbe, ähnlich der des später zu besprechenden Perbromids des 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfids (XXI). Er ist aber weit unbeständiger als letzteres und zersetzt sich sofort an der Luft zu einem grünen Körper. Diese Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

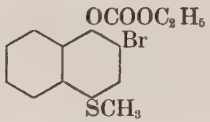
Die Dimethylverbindung (XX) des 1-Naphtol-4merkaptans (X) entsteht beim Schütteln des letzteren mit Dimethylsulfat.

XX. 

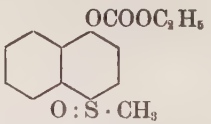
Bei der Einwirkung von Brom liefert das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfid (XVII) ein in schönen rotbraunen Blättchen kristallisierendes Dibromid (XXI). Dieses zersetzt sich sehr leicht an der Luft zu einem weißen Pulver. Unter Eisessig auf-

bewahrt, behält es lange seine rotbraune Farbe bei. Kocht man es in Eisessiglösung, so tritt unter Bromwasserstoffabspaltung 1 Brom in den Naphtalinkern ein (XXII), eine Reaktion, die jedoch unvollständig verläuft, indem gleichzeitig durch Austausch beider Brom gegen Sauerstoff das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd (XXIII) gebildet wird. Ausschließlich entsteht dieses Sulfoxyd, wenn man das Dibromid mit Wasser behandelt.

XXI. 

XXII. 

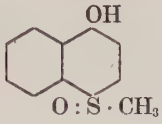
Da das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd (XXIII) durch direkte Oxydation des 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfids nicht dargestellt werden konnte (wenigstens nicht frei von Nebenprodukten), so wurde es auch stets über das Dibromid hinweg gewonnen.

XXIII. 

Das auf diese Weise dargestellte 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd (XXIII) wurde durch Einleiten von gasförmigem Bromwasserstoff wieder in

das Dibromid zurückverwandelt. Das Sulfoxyd ist in Wasser löslich und macht aus Jodwasserstoff Jod frei. Durch Kochen mit Natronlauge entsteht aus ihm das 1-Naphtol-4- methylsulfoxyd (XXIV).

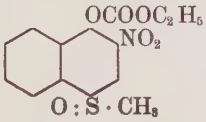
XXIV.



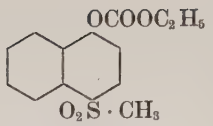
Bei der Oxydation des 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfids mit Salpetersäure entsteht 1-Carbaethoxynaphtol-2-nitro-4-methylsulfoxyd (XXV) und 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd (XXIII), beide in den Mengenverhältnissen bei verschiedenen Ansätzen variierend.

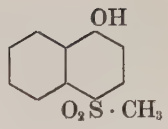
Das Nitrosulfoxyd kristallisiert sofort aus, während das Sulfoxyd aus dem Filtrat durch Ausziehen desselben mit Chloroform gewonnen wird.

XXV.

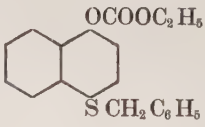


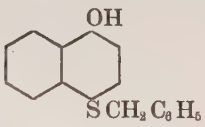
Während durch Oxydation mit Salpetersäure also, neben der eine Nitrogruppe enthaltenden Verbindung, auch Sulfoxyd erhalten werden konnte, ging die Oxydation bei Verwendung von Perhydrol stets bis zum 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfon (XXVI), aus dem durch Verseifung auch das 1-Naphtol-4-methylsulfon (XXVII) dargestellt wurde.

XXVI. 

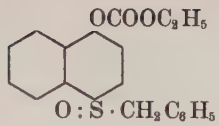
XXVII. 

Ferner wurden die Benzylverbindungen des 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptans (VIII) und des 1-Naphtol-4-merkaptans (X), sowie deren Derivate dargestellt und die Eigenschaften dieser Verbindungen untersucht. Das 1-Carbaethoxynaphtol-4-benzylsulfid (XXVIII) wurde aus dem entsprechenden Merkaptan durch Schütteln mit Benzylchlorid erhalten. Auch hier darf, wie auch bei der Darstellung des Methyläthers, Natronlauge nicht verwendet werden, da sonst leicht Verseifung eintritt. Es wurde auch hier Sodalösung angewendet. Durch Verseifen des 1-Carbaethoxynaphtol-4-benzylsulfids erhält man das 1-Naphtol-4-benzylsulfid (XXIX).

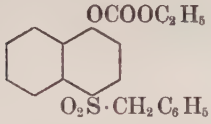
XXVIII. 

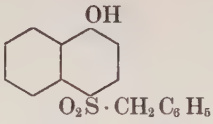
XXIX. 

Ein Dibromadditionsprodukt des Benzylsulfids konnte nicht erhalten werden. Da nun, ebenso wie beim Methyläther, die Oxydation mit Perhydrol stets bis zum Sulfon ging, so wurde das 1-Carbaethoxynaphtol-4-benzylsulfoxyd (XXX) auch nicht gewonnen.

XXX. 

Dagegen wurde das 1-Carbaethoxynaphtol-4-benzylsulfon (XXXI) in Form eines sehr gut kristallisierenden Körpers erhalten, und aus diesem, durch Verseifen mit Alkali, das ebenfalls gut kristallisierende 1-Naphtol-4-benzylsulfon (XXXII).

XXXI. 

XXXII. 

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß auch Versuche angestellt wurden, aus dem Carbaethoxynaphtolmerkaptan bezw. dessen Benzyläther das Merkaptanchlorid zu gewinnen. Im Gegensatz zu früheren von Zincke und seinen Schülern[1]) angestellten Untersuchungen, die zu wohl charakterisierten Verbindungen geführt hatten, wurden hier nur wenig charakteristische Produkte erhalten. Auch wurde die Einwirkung von Chlor auf das Carbaethoxynaphtol-methylsulfid untersucht. Im Unterschied zu den Benzyläthern der Mer-

---

1) Zincke, Ber. 44, 769 (1911); Zincke und Farr, A. 391, 55 (1912); Zincke und Lenhardt, A. 400, 1 (1913); Zincke und Schütz, Ber. 45, 471 u. 636 (1912); Zincke und Dahm, Ber. 45, 3457 (1912); Zincke und Krüger, Ber. 45, 3468 (1912); Röse, Inaug.-Diss. Marburg 1912; Eismayer, Inaug.-Diss. Marburg 1913.

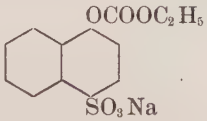
kaptane pflegen derartige Verbindungen bekanntlich[1]) bei der Chlorierung Körper von dem Typus Ar C Cl_3 zu liefern. Das erhaltene Produkt hatte jedoch wiederum sehr schlechte Eigenschaften.

---

1) Zincke, Ber. 44, 769 (1911); Zincke und Rollhäuser, Ber. 45, 1495 (1912); Zincke und Müller, Ber. 46, 775 (1913).

Experimenteller Teil.

1-Carbaethoxynaphtol-4-sulfosaures Natrium.



100 gr α-Naphtolsulfosaures Natrium (80%) werden in der berechneten Menge Natronlauge (200 ccm $^2/_1$ norm.) gelöst und in Eis gekühlt. Als Gefäß dient eine Pulverflasche mit eingeschliffenem Stöpsel. Ist die Lösung gut gekühlt, so wird zu ihr die berechnete Menge (40—45 gr) ebenfalls gut gekühltes chlorkohlensaures Aethyl in drei Teilen gegeben und unter öfteren Lüften des Glasstöpsels solange geschüttelt, bis der Inhalt der Flasche, anfangs einen schwach gelb gefärbten Brei bildend, soweit erstarrt ist, daß er von den Wandungen der Flasche sich abzulösen beginnt. Da das überschüssig vorhandene chlorkohlensaure Aethyl bei gewöhnlicher Temperatur leicht abdunstet und dann beim Absaugen des Reaktionspro-

duktes durch seine die Augen heftig angreifenden Eigenschaften sehr stark belästigt, so geschieht das Absaugen entweder sofort, wenn die Masse noch kalt ist, oder man läßt die Pulverflasche geöffnet einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, sodaß die Hauptmenge des chlorkohlensauren Äthyls sich erst verflüchtigt. Nach dem Absaugen wird auf Ton getrocknet. Ausbeute 90 % auf 80 %iges Ausgangsmaterial berechnet.

Zur Reinigung muß das Rohprodukt aus Wasser umkristallisiert werden, und zwar löst man, falls man kein Gewicht darauf legt, die Ausbeute an Rohprodukt zu bestimmen, dieses noch in feuchtem Zustande, nachdem man es auf Ton abgepreßt hat, in der genügenden Menge heißen Wassers. Man filtiert durch ein Faltenfilter und läßt das Filtrat erkalten. Das carbaethoxynaphtolsulfosaure Natrium kristallisiert dann in schönen langen Nadeln aus, die nahezu farblos sind und beim Trocknen auf dem Wasserbade zerfallen. Durch geringes Einengen der Mutterlauge kann man noch geringe Mengen der Carbaethoxyverbindung gewinnen, stärkeres Einengen oder sogar vollständiges Eindampfen zur Trockene ist nicht ratsam, da dadurch nur stark verunreinigtes Produkt erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 70 % des Rohprodukts.

Zur Analyse wurde das 1-Carbaethoxynaphtol-4-sulfosaure Natrium zweimal aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, umkristallisiert und im evakuierten Röhrenexsikkator bei 100° getrocknet.

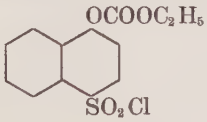
Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer bis sehr schwer löslich.

0,1505 gr Substanz gaben 0,1120 gr $BaSO_4$
0,2004 „ „ „ 0,0446 „ Na_2SO_4

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_6SNa$	Gefunden:
Molgew. 318,16	
S = 10,08	S = 10,22
Na = 7,23	Na = 7,21

Aus der wässrigen Lösung des l-Carbaethoxynaphtol-4-sulfosauren Natriums fällt konzentrierte Salzsäure dieses wieder aus. Ein Versuch, auf diese Weise die freie Säure darzustellen, schlug deshalb fehl — die Analyse des so ausgefällten Körpers ergab dieselben Werte wie die des Natriumsalzes (10,17 % S).

l-Carbaethoxynaphtol-4-sulfochlorid.



25 gr des umkristallisierten und auf dem Wasserbade getrockneten l-Carbaethoxynaphtol-4-sulfosauren Natriums werden in einer Porzellanschale mit der berechneten Menge fein pulverisierten Phosphorpentachlorids (20 gr) gut verrieben. Nachdem dann die Schale mit einem Trichter bedeckt ist, wird sie auf ein Wasserbad gestellt und solange erhitzt, bis das

Gemisch sich in eine braune zähflüssige Masse verwandelt. Nun läßt man erkalten und verreibt das entstandene harte Produkt in einer geräumigen Reibschale mit Eis, damit die Phosphorchloride zersetzt werden. Es muß dabei unbedingt darauf geachtet werden, daß das entstandene Sulfochlorid mit dem Wasser zu einem ganz feinen Brei verrieben wird, denn geschieht dies nicht, so ballt sich das Sulfochlorid zu kleinen Klümpchen zusammen, die die Phosphorchloride fest in sich einschliessen, und ist, selbst beim Aufbewahren im Vacuum, schon am folgenden Tage zersetzt. Entfernt man aber auf oben geschilderte Weise sorgfältig die geringsten Mengen der Phosphorchloride, so erhält man ein Rohprodukt, das, nachdem es abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde, monatelang haltbar ist, ohne daß auch nur die geringste Zersetzung zu bemerken ist. Die Ausbeute beträgt 90 % der Theorie.

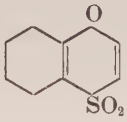
Das 1-Carbaethoxynaphtol-4-sulfochlorid ist leicht löslich in Eisessig, Benzol und Benzin, weniger leicht in Äther und Chloroform. Aus Eisessig kann es sehr gut umkristallisiert werden, es entstehen schöne schwach gelb gefärbte Kristalle, die bei 84 ° schmelzen. Aus Benzin kristallisiert es beim Abdunsten in kleinen weißen Prismen und aus Benzol beim Abdunsten in großen prächtigen Kristallen monoklinen Systems. Zur Analyse wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert.

0,1370 gr Substanz gaben 0,0611 gr $AgCl$ und 0,1047 gr $BaSO_4$

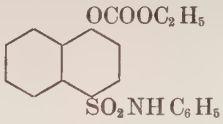
Berechnet für $C_{13}H_{11}O_5SCl$	Gefunden:
Molgew. 314,62	
Cl = 11,27	Cl = 11,03
S = 10,19	S = 10,50

Die Abspaltung der Carbaethoxygruppe gelang nicht. Wegen der Empfindlichkeit der Sulfochloridgruppe kamen nur Verseifungsversuche mit Säuren in Betracht, trotzdem wurde aber schon dabei die Sulfochloridgruppe angegriffen, was aus den entstehenden wasserlöslichen Produkten ersichtlich war.

Wichtig war dieser Versuch insofern, als das Naphtolsulfochlorid durch Abspaltung von HCl übergehen konnte in ein Sulfo-chinon von der Formel:



1-Carbaethoxynaphtol-4-sulfanilid.



2 gr des reinen aus Eisessig umkristallisierten 1-Carbaethoxynaphtol-4-sulfochlorids werden in einem Reagenzglase mit 6 ccm Anilin kalt verrührt. Es tritt geringe Erwärmung auf. Nach dem Abkühlen wird mit verdünnter Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Öl wird, nachdem man es wiederholt mit frischer Salzsäure und dann mit Wasser behandelt hat, bald fest. Das entstandene fast farblose Produkt wird abgesaugt und zuerst mit verdünnter

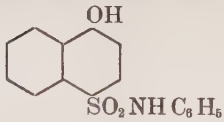
Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute fast quantitativ.

Das 1-Carbaethoxynaphtol-4-sulfanilid ist leicht löslich in warmen Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig. Es kristallisiert aus diesen Lösungen beim langsamen Abdunsten in sehr gut ausgebildeten glasklaren Kristallen, die bei 149° schmelzen. In Benzol ist es etwas weniger leicht löslich, kommt beim Abkühlen aus konzentrierten Lösungen sehr leicht wieder heraus und wird durch Zusatz von Benzin, in dem es sehr schwer löslich ist, sehr schön kristallisiert abgeschieden. In Chloroform ist es leicht, in Äther schwer löslich.

0,1858 gr Substanz gaben 0,1194 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{19}H_{17}O_5SN$	Gefunden:
Molgew. 371,22	
S = 8,64	S = 8,83

1-Naphtol-4-sulfanilid.



Um das 1-Naphtol-4-sulfanilid darzustellen, wird die entsprechende Carbaethoxyverbindung in wenig Alkohol gelöst und soviel Natronlauge zugesetzt,

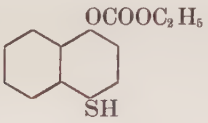
daß beim Kochen der Lösung über freier Flamme eine klare Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen wird mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die Verbindung scheidet sich sofort fest ab und wird, nach dem Absaugen und Auswaschen, im Vacuum getrocknet.

Das 1-Naphtol-4-sulfanilid ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Benzin und sehr schwer in Chloroform und Äther. Zur Analyse wurde es auf folgende Weise gereinigt. Es wurde in wenig kaltem Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle geschüttelt und filtriert. Setzt man dann dem Filtrat vorsichtig so lange Wasser zu, bis eine schwache Trübung eintritt, so kristallisiert das 1-Naphtol-4-sulfanilid daraus bald in feinen farblosen Nadeln, die bei 199—200° schmelzen.

0,0778 gr Substanz gaben 0,0604 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_3SN$	Gefunden:
Molgew. 299,18	
S = 10,72	S = 10,67

1-Carbaethoxnaphtol-4-merkaptan.



Die Darstellung des Carbaethoxymerkaptans aus dem Carbaethoxysulfochlorid wurde zuerst nach den

bisher bekannten Reduktionsmethoden versucht, doch konnten dabei niemals reine Produkte, die also völlig alkalilöslich waren, erhalten werden. Nach längeren Versuchen wurde folgende Darstellungsweise gefunden, die bei strenger Innehaltung der ausprobierten Vorschriften stets sehr gutes Rohprodukt bei auch guten Ausbeuten ergab.

In einem ½ Liter-Rundkolben werden 50 gr Sulfochlorid (völlig lufttrockenes Rohprodukt) unter Umschwenken in 250 ccm Alkohol in der Kälte gelöst. Zu dieser Lösung werden dann 25 gr Zinkstaub (70%) gegeben und nach gutem Umschütteln, damit sich der Kolbeninhalt innig vermengt, 3—4 Tropfen konzentrierte reine Salzsäure eingetropft. Es tritt sofort eine sehr heftige Reaktion auf, die eine so große Temperaturerhöhung zur Folge hat, daß es oft nötig ist, den Kolben mit kaltem Wasser zu kühlen, um ein Überschäumen des Kolbeninhalts zu vermeiden. Es wird nun so lange geschüttelt, ohne daß mehr Zinkstaub und Salzsäure zugegeben wird, bis sich ein hellgraues festes Zwischenprodukt, dessen Farbe von der ursprünglichen Farbe des Kolbeninhaltes durchaus verschieden ist, abgeschieden hat. Nun wird soviel Salzsäure zugegeben, bis der Kolbeninhalt wieder dünnflüssig wird. Es tritt keine weitere Erwärmung mehr auf. Zu der Lösung werden dann abermals 25 gr Zinkstaub zugegeben und der mit einen Rückflußkühler versehene Kolben auf das Wasserbad gesetzt. Auf diesem wird solange gekocht, bis die Flüssigkeit vollkommen klar wird, und der Zinkstaub sich zu Krusten zusammengeballt hat. Es wird nun sowohl frischer Zinkstaub, wie auch konzentrierte

Salzsäure, nach und nach, aber immer nur in kleineren Mengen, zugegeben, bis die ursprüngliche goldgelbe klare Lösung nahezu farblos geworden ist. Mit einer Pipette werden dann Proben des Reaktionsproduktes in ein Reagenzglas gebracht, mit Wasser gefällt, kräftig geschüttelt und dann mit Natronlauge versetzt. Entsteht eine völlig klare Lösung, so ist die Reduktion beendet, löst sich der Inhalt des Reagenzglases aber nicht auf oder entsteht eine trübe Lösung, so liegt noch kein reines Merkaptan vor, und der Kolben muß noch länger unter weiterer Zugabe von Salzsäure und Zinkstaub auf dem Wasserbade erhitzt werden, bis eine dem Kolben entnommene Probe in Alkali löslich ist. Um die Lösung vom Zink zu befreien, wird sie nun durch einen Saugtrichter hindurch sofort in eine in der Saugflasche befindliche und diese circa zum vierten Teil anfüllende ganz verdünnte Salzsäure hineinfiltriert. Das Merkaptan scheidet sich sofort fest aus und zwar schön kristallinisch, wenn man sofort nach dem Filtrieren den Inhalt der Saugflasche gut durchschüttelt. Sonst liegt Gefahr vor, daß sich das Merkaptan in dicken Klumpen ausscheidet, die dann beim Auswaschen von dem etwa eingeschlossenen Zink nicht mehr zu befreien sind. Das Rohprodukt wird nun durch weiteren Zusatz von kaltem Wasser völlig ausgefällt und nach dem Abkühlen abgesaugt. Zur Entfernung etwa vorhandenen Zinks wird mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser solange ausgewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert. Das Rohprodukt liegt nun in ganz feinen Nädelchen kristallisiert oder als ganz feinkörniges Produkt von schwach gelber Farbe vor. Da

es sich beim Trocknen auf Ton schon oxydiert, und auch, im Exsikkator getrocknet, und noch völlig klar alkalilöslich, beim Aufbewahren in fest verschlossenen Gefäßen sich zersetzt und alkali-unlöslich wird, so wird es am besten in wenig feuchtem Zustande aus 96 % Alkohol umkristallisiert, wozu vier Teile Alkohol auf ein Teil Merkaptan genommen werden. Es kristallisiert aus der Lösung in prächtigen langen seiden-glänzenden Nadeln und ist in diesem reinen Zustande lange haltbar. Es schmilzt bei 64 °. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 65 %. Nach dem Umkristallisieren beträgt die Ausbeute 70 % auf rohes Merkaptan berechnet.

Das 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptan ist sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, schwerer in kaltem Benzin. Aus Methyl- und Äthylalkohol kristallisiert es in schönen schwach gefärbten Nadeln, aus Benzin in farblosen feinen Nädelchen. In Alkali und Ammoniak löst es sich in der Kälte mit gelber Farbe. Diese Lösungen, besonders die ammoniakalische, oxydieren sich aber leicht an der Luft, es entsteht Disulfid. Durch Behandeln mit Alkali in der Wärme tritt Verseifung ein. In Sodalösung löst sich das Merkaptan teilweise, leichter nach dem Befeuchten mit Alkohol.

Von sonstigen Eigenschaften des Carbaethoxymerkaptans sind noch anzuführen, daß es, selbst schon in Spuren, die Haut aufs heftigste angreift. Es verursacht heftiges Jucken, Entzündungen der Haut und

Absterben derselben. Gleichzeitig treten Fieber und Schlaflosigkeit ein[1]).

0,2230 gr Substanz gaben 0,2112 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_3S$	Gefunden:
Molgew. 248,17	
S = 12,92	S = 13,01

Einwirkung von Chlor. Beim Einleiten von Chlor, sowohl in berechneter Menge, (1 Mol. Cl.) und auch erschöpfend, bildeten sich stets schwere braungelbe Öle, die, weder selbst, noch deren Umsetzungsprodukte mit Aceton und Anilin, in Körper von guten Eigenschaften überzuführen waren.

Acetylverbindung. 1 gr des reinen Carbaethoxymerkaptans werden in 2 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, mit wenig Natriumacetat versetzt und einige Zeit gekocht. Nach dem Abkühlen wird Wasser zugegeben, worauf sich sofort ein hellgelb gefärbtes Öl abscheidet. Durch Ersetzen der überstehenden Flüssigkeit durch neues kaltes Wasser und Reiben mit dem Glasstabe wird das Öl bald fest, und der Körper scheidet sich fein kristallisiert ab. Er wird abfiltriert, gewaschen und im Vacuum getrocknet. Er war vollkommen alkali-unlöslich, also nicht durch Merkaptan verunreinigt. Ausbeute 1 gr.

Die Acetylverbindung ist sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, leicht löslich in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, etwas schwerer löslich in Benzin, besonders in der Kälte. Zur Analyse wurde sie in sehr wenig Eisessig gelöst, mit Tierkohle ge-

1) Die praktische Erfahrung im hiesigen Institute lehrte jedoch, daß diese physiologischen Wirkungen individuell sehr verschieden sind.

kocht, filtriert und aus dem Filtrat durch Zusetzen von einigen Tropfen Wasser ausgeschieden. Sie kristallisiert aus dieser Lösung in feinen glänzenden Blättchen die bei 65° schmelzen.

0,1524 gr Substanz gaben 0,1254 gr $BaSO_4$

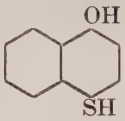
Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4S$	Gefunden:
Molgew. 290,18	
S = 11,05	S = 11,30

Verwendet man bei dem Versuch, die Acetylverbindung darzustellen, statt Natriumacetat, Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel, so tritt keine Acetylierung der SH-Gruppe sondern nur Oxydation des Carbaethoxymerkaptans zum Carbaethoxydisulfid ein. Es konnte dies einwandsfrei festgestellt werden, da die Acetylverbindung zuerst mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure darzustellen versucht wurde (auffällig war bei der Darstellung schon die verhältnismäßig große Menge konzentrierter Schwefelsäure, die erforderlich war, um ein Produkt von guten Eigenschaften zu erhalten) und die Analysen der entstandenen Verbindung genau auf das Carbaethoxydisulfid stimmten. Das Rohprodukt wurde aus Eisessig umkristallisiert. Die schönen gelb gefärbten Kristalle schmelzen bei 116—118°. Der Schmelzpunkt ist also gleich dem des Disulfids, auch der Mischschmelzpunkt gibt keine Depression.

I. 0,1119 gr Substanz gaben 0,1038 gr $BaSO_4$
II. 0,0975 „ „ „ 0,0918 „ „ „
III. 0,1157 „ „ „ 0,1122 „ „ „

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_6S_2$	Gefunden:	I. 12,74
Molgew. 494,32		II. 12.93
S = 12,98		III. 13,32

1-Naphtol-4-merkaptan.



30 gr des reinen Carbaethoxymerkaptans werden mit 150 ccm Wasser versetzt und, nachdem die Substanz gut benetzt ist, eine Mischung von 15 gr Natriumsulfid, gelöst in 150 ccm Wasser, und 150 ccm Natronlauge hinzugegeben. Es wird dann mit Tierkohle geschüttelt, auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt und endlich durch ein Faltenfilter in 300 ccm verdünnte Salzsäure und 300 ccm Wasser hineinfiltriert. Das Reaktionsprodukt scheidet sich sofort kristallinisch ab. Ausbeute 21 gr.

Selbst wenn das Rohprodukt im Vacuum sofort zum Trocknen gestellt wird, oxydiert es sich mitunter leicht teilweise über Nacht. Es ist dann erforderlich, das Rohprodukt in ca. 5 Teilen Alkohol zu lösen und mit Zinkstaub und Salzsäure einige Zeit am Rückflußkühler zu erhitzen. Das entstandene Disulfid wird so wieder leicht zum Merkaptan reduziert. Durch Filtrieren wird die Lösung vom Zink befreit, und aus dem Filtrat das Merkaptan mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Ausbeute 16 gr.

Das 1-Naphtol-4-merkaptan ist in Alkali leicht und vollkommen klar löslich. Es ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Chloroform und Äther, etwas weniger leicht in Benzol und in Benzin in der Kälte schwer löslich, doch leichter in der Wärme. Es wird zur Analyse aus Benzol-

Benzin umkristallisiert, die feinen Nadeln schmelzen bei 114°. Es greift die Haut in gleicher Weise an, wie die entsprechende Carbaethoxyverbindung.

0,1142 gr Substanz gaben 0,1538 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{10}H_8OS$	Gefunden:
Molgew. 176,134	
S = 18,21	S = 18,50

Diacetylverbindung. Um diese darzustellen, werden 2 gr des 1-Naphtol-4-merkaptans in 6 ccm Essigsäureanhydrid unter Erwärmen gelöst, eine Spatelspitze Natriumacetat hinzu gegeben und dann einige Zeit gekocht. Man läßt abkühlen und schüttelt zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Wasser, wobei sich ein helles Öl abscheidet. Dies wird aber sehr bald fest. Das abgeschiedene körnige schwach gefärbte Produkt wird nun abgesaugt, gut ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Der Körper ist vollkommen alkali-unlöslich. Ausbeute 2,8 gr.

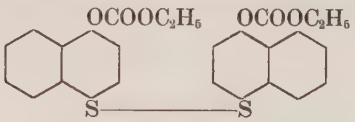
Die Diacetylverbindung ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Nur in Benzin in der Kälte ist die Löslichkeit etwas geringer, es erzeugt Benzin in der Benzollösung auch eine geringe Trübung. Umkristallisiert kann die Diacetylverbindung nur aus sehr verdünntem Alkohol (ca. 25 %ig) oder sehr verdünntem Eisessig werden.

Sie kristallisiert aus diesen Lösungen in kleinen Nädelchen, die bei 77° schmelzen.

0,1712 gr Substanz gaben 0,1562 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3S$	Gefunden:
Molgew. 260,17	
S = 12,33	S = 12,53

1,1-Di-Carbaethoxynaphtol-4,4-Disulfid.



Sowohl die Oxydation des Carbaethoxymerkaptans mit Ferricyankalium zum Disulfid wie auch die mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung gab Produkte von schlechten Eigenschaften. Dagegen führte die Oxydation mit Ferrichlorid in Eisessiglösung zu guten Resultaten.

10 gr Carbaethoxymerkaptan werden in 50 ccm Eisessig gelöst und soviel einer höchstkonzentrierten Eisenchloridlösung hinzu gegeben, bis keine Fällung mehr entsteht. Es bildet sich eine zuerst ölige, dann schleimige Masse, die so lange gerieben wird, unter öfterem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit und Zugeben von frischem Wasser, bis sie erstarrt. Die entstandene schmutzig-weiße Verbindung wird dann abgesaugt, ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 9 gr.

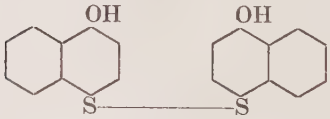
Das Di-Carbaethoxynaphtol-Disulfid ist sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und Benzin in letzterem besonders in der Wärme, weniger in der Kälte, schwer löslich in Äther. Aus 96 %igem Alkohol kristallisiert das Carbaethoxydisulfid in feinen Nadeln, die unter vorherigem Erweichen bei 118° schmelzen.

0,1594 gr Substanz gaben 0,1486 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_6S_2$	Gefunden:
Molgew. 494,32	
S = 12,98	S = 12,81

Eine andere Möglichkeit, das Di-Carbaethoxynaphtol-Disulfid darzustellen, ergab sich bei dem Versuche, die Acetylverbindung des l-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptans unter Anwendung von Schwefelsäure als wasser-abspaltendes Mittel zu gewinnen. Auch hier bildete sich, wie schon an der entsprechenden Stelle ausführlich erwähnt, das Di-Carbaethoxy-naphtol-4-Disulfid.

1,1-Di-Naphtol-4,4-Disulfid.



5 gr des 1,1-Di-Carbaethoxynaphtol-4,4-Disulfids werden in möglichst geringer Menge Alkohol gelöst, mit

25 ccm $^2/_1$ norm. Natronlauge und 25 ccm Wasser versetzt und erhitzt. Etwa während des Erhitzens sich abscheidendes Öl wird durch Zusetzen von wenig Wasser beseitigt. Ist die Lösung völlig klar, so wird sie in ein Becherglas gegeben, das durch Einstellen in Wasser gekühlt wird, und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Das 1,1-Di-Naphtol-4,4-Disulfid scheidet sich gewöhnlich sofort fest ab, etwa abgeschiedenes Öl wird aber immer bald fest. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser wird im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3 gr.

Das Di-Naphtol-Disulfid ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in warmem Benzol. In kaltem Benzol ist es schwieriger löslich, schwer löslich in Benzin. Um es rein zu erhalten, wird es zweckmäßig in Benzol unter Zusatz von Tierkohle gekocht, und aus dem Filtrat durch Zusetzen von Benzin ausgeschieden. Die gebildeten feinen Nadeln schmelzen bei 152°.

0,1246 gr Substanz gaben 0,1688 gr. $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2S_2$	Gefunden:
Molgew. 350,25	
S = 18,31	S = 18,61

Diacetylverbindung. 0,5 gr des 1,1-Di-Naphtol-4,4-Disulfids werden mit Essigsäureanhydrid und wenig Natriumacetat erhitzt. Nach dem Abkühlen, wird zur Zerstörung etwa noch vorhandenen

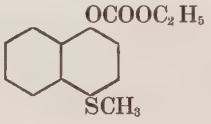
Essigsäureanhydrids mit Wasser versetzt. Es scheidet sich zuerst ein helles Öl ab, das aber beim Behandeln mit kaltem Wasser sehr bald fest wird. Das entstandene farblose körnige Produkt wird abfiltriert, ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Die Diacetylverbindung ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Benzin, sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther. Sie schmilzt bei 112°.

0,1320 gr Substanz gaben 0,1448 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{24}H_{18}O_4S_2$	Gefunden:
Molgew. 434,28	
S = 14,77	S = 15,07

1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfid.



20 gr Carbaethoxymerkaptan werden in einer mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Pulverflasche in 100 ccm Methylalkohol gelöst, abgekühlt und schnell mit einer Mischung von 100 ccm Sodalösung und 100 ccm Wasser versetzt. Damit sich das dabei wieder ausscheidende Ausgangsprodukt ganz fein in der Flüssigkeit verteilt, muß gut geschüttelt werden. Sodann werden 8 ccm Methylsulfat zugegeben und nun unter Kühlung unter dem Wasserstrahle einige Zeit geschüttelt. Die Methylverbindung scheidet sich

zuerst als Öl ab, das jedoch sehr bald fest wird und sich in körnigem Zustande mit gelber Farbe am Boden der Schüttelflasche sammelt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure zur Entfernung der Soda und dann mit Wasser ausgewaschen. Auf Ton wird es leicht trocken. Es ist vollkommen unlöslich in Alkali. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete.

Um das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfid rein zu erhalten, wird es in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Es kristallisiert aus dem Filtrat in schönen schwach gelb gefärbten Blättchen, die bei 55° schmelzen. Aus der Mutterlauge kann durch Zugabe von Wasser noch ein großer Teil des Methylsulfids in sehr reinem Zustande gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt einschließlich der aus der Mutterlauge gewonnen Menge 17 gr.

Das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfid ist sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol und leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Benzin.

0,1523 gr Substanz gaben 0,1367 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3S$	Gefunden:
Molgew. 262,18	
S = 12,23	S = 12,33

Einwirkung von Chlor. Bei erschöpfender Chlorierung des 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfids wurde ein gelbbraunes Öl erhalten, das aber nicht in ein festes Produkt überzuführen war. Von dem Öl wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt, um wenigstens

sehen zu können, wieviel Chlor in der Verbindung enthalten waren. Die Analysenwerte liegen den theoretischen Werten am nächsten, die für einen Körper, der 5 Chlor enthält, gelten.

0,1722 gr Substanz gaben 0,2678 gr Ag Cl

Berechnet für $C_{14}H_9O_3SCl_5$ Gefunden:

Molgew. 434,46

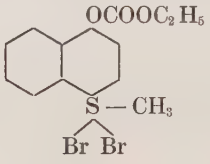
Cl = 40,81 Cl = 38,47

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3SCl_4$

Molgew. 400,00

Cl = 35,46

Dibromadditionsprodukt des 1,Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfids.



12 gr 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfid werden in wenig Chloroform gelöst und die berechnete Menge Brom langsam zugegeben. Nach kurzer Zeit wird mit soviel Äther versetzt, daß das Dibromid beim Reiben mit einem Glasstabe in rotbraunen, glänzenden Blättchen auskristallisiert. Dieselben werden abgesaugt, mit wenig Äther ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Ausbeute 11 gr.

Da das Dibromid sich an der Luft zersetzt, wurde das auf obige Weise dargestellte, etwa eine halbe

Stunde im Vacuum getrocknete Rohprodukt zur Analyse verwendet. Es ist in Eisessig und Chloroform leicht löslich, schwerer in Benzin und Äther. Auch das in Eisessiglösung dargestellte Dibromid hat gute Eigenschaften, doch ist die Ausbeute in diesem Falle stets geringer als die beim Lösen des Methylsulfids in Chloroform und nachheriges Ausfällen des Dibromids mit Äther erhaltene. Im Exsikkator, besonders aber unter Eisessig aufbewahrt, verändert es längere Zeit kaum die Farbe, in freier Luft aufbewahrt wird es aber bald heller und verliert nach und nach seine guten Eigenschaften.

0,1342 gr Substanz gaben 0,1130 gr Ag Br und 0,0694 gr $BaSO_4$

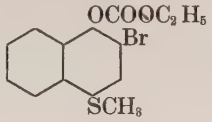
Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3SBr_2$	Gefunden:
Molgew. 422,02	
Br = 37,87	Br = 35,83
S = 7,60	S = 7,10

Schüttelt man das Dibromid mit Natriumbisulfitlösung, so bildet sich das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfid zurück. Letzteres kristallisiert auch stets aus dem bei der Darstellung des Dibromids erhaltenen Filtrat aus. Mit Wasser geht das Dibromid in das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd über, das später noch besprochen werden soll.

Umlagerung des Perbromids in kochendem Eisessig.

Beim Kochen in Eisessiglösung lagert sich das Dibromid zum Teil in der Weise um, daß eins der beiden addierten Bromatome an Stelle eines Wasser-

stoffes in den Naphtalinkern eintritt. In der Hauptsache geht die Reaktion aber dahin, daß beide Brom gegen Sauerstoff ausgetauscht werden und das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd gebildet wird. Dem entstehenden Umlagerungsprodukt kommt wahrscheinlich folgende Konstitution zu.



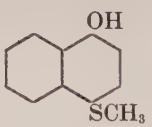
Man trägt frisch dargestelltes Perbromid in Eisessig ein und erhitzt ca. eine viertel Stunde über freier Flamme. Es findet Bromwasserstoffabspaltung statt. Zu der abgekühlten Lösung gibt man vorsichtig solange Wasser, bis die eingetretene Trübung nur eben wieder verschwindet. Das 1-Carbaethoxynaphtol-2-brom-4-methylsulfid kristallisiert bald in schön ausgebildeten Nadeln aus. Versetzt man das Filtrat mit Wasser, so erhält man, wie anfangs erwähnt, das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd.

Zur Analyse wurde das 1-Carbaethoxynaphtol-2-brom-4-methylsulfid aus Eisessig, in dem es leicht löslich ist, umkristallisiert. Ferner ist es leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und Benzin. In Benzol, Chloroform und Äther ist es sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 85°.

0,2002 gr Substanz gaben 0,1092 Ag Br und 0,1408 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_3SBr$	Gefunden:
Molgew. 341,09	
Br = 23,43	Br = 23,21
S = 9,38	S = 9,66

1-Naphtol-4-methylsulfid.



5 gr des 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfids werden in 25 ccm Alkohol gelöst und 30 ccm Natronlauge zugegeben. Es tritt zuerst eine Trübung auf, die sich aber beim Zugeben des Restes der Natronlauge wieder löst. Erhitzt man nun auf dem Wasserbade, so scheidet sich bald in der Flüssigkeit ein Öl ab, das aber nach Zusetzen von Wasser nach und nach verschwindet. Ist kein Öl mehr vorhanden und die Flüssigkeit vollkommen klar, so filtriert man durch ein Faltenfilter hindurch in ein mit 30 ccm verdünnter Salzsäure gefülltes Bechergläschen. Das Methylsulfid scheidet sich sofort fest ab. Ausbeute 3,5 gr.

Das 1-Naphtol-4-methylsulfid ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Benzol, Äther und Chloroform. Aus Benzol und Chloroform kristallisiert es bei Zusatz von viel Benzin, in welch letzterem es so schwer löslich ist, daß es aus demselben schon in der Wärme sehr leicht wieder auskristallisiert. Zur Analyse wurde es aus Benzol-Benzin umkristallisiert. Es entstehen schwach gelb gefärbte, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 110° schmelzen.

0,1863 gr Substanz gaben 0,2305 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_{10}OS$	Gefunden:
Molgew. 190,15	
S = 16,87	S = 17,00

Acetylverbindung. 0,5 gr des 1-Naphtol-4-methylsulfids werden in 2 ccm Essigsäureanhydrid unter Erwärmen gelöst und mit 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es tritt Erwärmung ein und die Flüssigkeit färbt sich dunkel. Beim darauffolgenden Kochen entsteht wieder eine helle Lösung. Es wird dann abgekühlt, wiederholt mit frischem Wasser versetzt und das Produkt nach dem Festwerden abfiltriert.

Die Acetylverbindung ist sehr leicht löslich in Eisessig und Benzol, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Benzin, Äther und Chloroform. Zur Analyse wurde sie aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, sie scheidet sich daraus in schwach gefärbten spießförmigen Nadeln, die bei 65° schmelzen, aus.

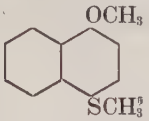
0,1362 gr Substanz gaben 0,1400 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_2S$	Gefunden:
Molgew. 232,17	
S = 13,81	S = 14,12

Einwirkung von Brom. 1 gr des 1-Naphtol-4-methylsulfids wurden in wenig Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen mit 2 Molekülen Brom versetzt (ca. 1,8 gr). Es schied sich sofort eine Verbindung von schöner rotbrauner Farbe, ähnlich dem Dibromadditionsprodukt des 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfids ab, die aber äußerst unbeständig war und schnell teilweise in eine grün gefärbte Verbindung überging. Bromwasser bewirkte eine vollkommene Umwandlung in die grüne Verbindung. Diese zeigte jedoch nach dem Absaugen

schlechte Eigenschaften. Nachdem es auch nicht gelungen war, durch Reduktion eine Verbindung von guten Eigenschaften zu erhalten, wurden diese Versuche aufgegeben.

1-Methylnaphtol-4-methylsulfid.



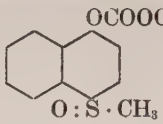
2 gr 1-Naphtol-4-merkaptan werden in soviel Alkohol gelöst, wie zur Lösung in der Kälte erforderlich sind, mit 10 ccm Sodalösung + 10 ccm Wasser versetzt, gut geschüttelt und dann die berechnete Menge Dimethylsulfat mit einem kleinen Überschuß (3,5 ccm) zugegeben und wiederum geschüttelt. Da Erwärmung auftritt, wird unter der Wasserleitung gekühlt. Es scheidet sich zuerst ein Öl ab, das aber sehr bald fest wird. Der ausgeschiedene Körper wird dann abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 1,7 gr.

Die Dimethylverbindung ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform und leicht löslich in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol und Äther. In Benzin ist sie etwas schwerer löslich. Zur Analyse wurde sie aus Eisessig umkristallisiert. Sie schmilzt bei 63 °.

0,1808 gr Substanz gaben 0.2074 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{12}H_{12}OS$	Gefunden:
Molgew. 204,17	
S = 15,78	S = 15,76

1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd.



10 gr Dibromid werden in Eiswasser eingetragen und mit einem Hornspatel die sich bildenden Klümpchen zerdrückt und verrieben. Nach einiger Zeit ist, ohne daß erwärmt wurde, der ursprünglich rotbraune Körper in einen farblosen übergegangen, der sich ganz fein kristallisiert abscheidet. Das Carbaethoxysulfoxyd ist entstanden. Es wird abgesaugt, getrocknet und dann aus Benzol-Benzin umkristallisiert. Zu diesem Zwecke wird es in Benzol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Das Filtrat wird vorsichtig solange mit Benzin versetzt, bis eine leichte bleibende Trübung entsteht. Aus dieser Lösung scheidet sich das Carbaethoxynaphtol-methylsulfoxyd in kleinen farblosen Kristallen ab. Ausbeute 5 gr.

Das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd ist sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Benzin. Dieses fällt die Verbindung aus der Benzol- und Ätherlösung aus, weshalb man sie auch aus Benzol wie auch aus Äther umkristallisieren kann, wenn man die Lösungen vorsichtig mit Benzin versetzt. In Wasser ist das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd in der Kälte praktisch unlöslich, in der Siedehitze löst es sich in viel Wasser und kristallisiert in farblosen glänzenden Blättchen wieder aus. Sehr schön kristallisiert es auch aus Methyl-

alkohol, der mit der gleichen Menge Wasser versetzt ist. Auf letztere Weise wurde die Analysensubstanz gewonnen. Aus Jodwasserstoff macht es Jod frei. Es schmilzt bei 81 °.

0,1454 gr Substanz gaben 0,1195 gr $BaSO_4$

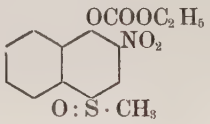
Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4S$	Gefunden:
Molgew. 278,18	
S = 11,53	S = 11,29

Aus dem 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfid durch Oxydation mit Perhydrol konnte das Carbaethoxymethyl-sulfoxyd nicht erhalten werden, die Oxydation ging immer bis zum Sulfon. Dagegen entstand bei Behandlung des Carbaethoxy-methylsulfids mit Salpetersäure, neben einem 1-Carbaethoxynaphtol-2-nitro-4-methylsulfoxyd, in der Hauptsache das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd. Nähere Angaben S. 46.

Leitet man in eine Lösung des 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyds in Chloroform gasförmigen Bromwasserstoff ein, so entsteht das schon früher aus dem 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfid dargestellte Dibromid. Man benutzt zweckmäßig eine Bromwasserstoffsäure, die bei 0° gesättigt ist, erwärmt die Flasche, die, unter Zwischenschaltung eines mit Bromcalcium gefüllten Trockenrohres, mit dem die Sulfoxydlösung enthaltenden Proberohr verbunden ist, vorsichtig durch Einstellen in mäßig warmes Wasser, und leitet so den Bromwasserstoff langsam in das in wenig Chloroform gelöste 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd ein. Nach einiger Zeit unter-

bricht man die Einleitung der Bromwasserstoffsäure und erhält, nach Anreiben mit einem Glasstabe, nachdem man eventuell etwas Äther zugegeben hat, das Dibromid. Analysiert wurde es nicht, da es sich sehr leicht zersetzte, durch die charakteristische Farbe und durch sein Verhalten gegen Wasser, mit dem es sofort Sulfoxyd zurückbildet, wurde es aber erkannt. Es ist identisch mit dem früher beschriebenen.

1 - Carbaethoxynaphtol - 2 - nitro - 4 - methylsulfoxyd.



3 gr des aus Alkohol umkristallisierten 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfids werden in 5 ccm Eisessig gelöst, unter der Wasserleitung abgekühlt und mit 1 ccm Salpetersäure 1.4 versetzt. Beim Zusetzen der ersten Tropfen tritt eine dunkle Färbung der Flüssigkeit ein, die aber beim Zusetzen des Restes der Salpetersäure wieder verschwindet. Wärmt man nun ganz vorsichtig an, so tritt sofort Reaktion ein. (Enthält die Salpetersäure Stickoxyde, so geschieht das schon in der Kälte, ein Anwärmen ist also nicht erforderlich). Nach dem Abkühlen setzt man vorsichtig tropfenweise solange Wasser zu der Lösung, bis eine eingetretene Trübung beim Umschütteln nur eben wieder verschwindet. Nach kurzer Zeit kristallisiert aus der Lösung ein Körper in glänzenden gelb-

braun gefärbten Nadeln aus. Ausbeute 0,6 gr. Er wird aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 102 °.

Das 1-Carbaethoxynaphtol-2-nitro-4-methylsulfoxyd ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Benzol, Äther und Chloroform. Aus den drei erstgenannten Lösungsmitteln kristallisiert es sehr schön in Nadeln, aus Chloroform erst nach Zusatz von Benzin. In Benzin ist es schwer löslich, es kristallisiert, in viel Benzin gelöst, schon in der Wärme in Form von sehr schönen zu Büscheln vereinigten Nadeln wieder aus.

0,2072 gr Substanz gaben 8,8 ccm Stickstoff bei 19° u. 730 mm Druck
0,1348 „ „ „ 0,0944 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_6SN$	Gefunden:
Molgew. 323,18	
N = 4,35	N = 4,77
S = 9,92	S = 9,63

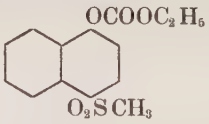
Die Ausbeute war stets gering, auch aus der Mutterlauge war durch vorsichtiges Zusetzen von Wasser nur noch eine geringe Menge obiger Verbindung zu erhalten. Es war deshalb die Vermutung, daß die auskristallisierte Verbindung nur ein Nebenprodukt sei, das Hauptreaktionsprodukt aber noch in der Flüssigkeit enthalten sei, wohl berechtigt. Die Vermutung bestätigte sich auch, und es wurde gefunden, daß neben dem eine Nitrogruppe enthaltenden Sulfoxyd in der Hauptsache das gewöhnliche 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd entstanden war. Es wurde aus dem Filtrat auf folgende Weise gewonnen.

Das Filtrat des 1-Carbaethoxynaphtol-2-nitro-4-methylsulfoxyds wird mit Chloroform mehrmals

ausgezogen, zur Befreiung von den letzten Resten Wasser über Natriumsulfat getrocknet, und endlich das Chloroform auf dem Wasserbade abdestilliert. Das in dem Destillierkölbchen zurückgebliebene braune Öl wird mit Äther herausgespült, die ätherische Lösung in einem Kölbchen am Rückflußkühler mit Tierkohle gekocht, filtriert und solange mit Benzin versetzt, bis eben eine leichte Trübung eintritt. Aus dieser Lösung scheiden sich bald schöne gelbliche prismatische Kristalle ab. Ausbeute 1,2 gr.

Die entstandene Verbindung ist das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd. Der Schmelzpunkt (81°) ist gleich dem des über das Perbromid hinweg dargestellten Sulfoxyds. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression. Aus Jodwasserstoff macht die Verbindung Jod frei, läßt sich aus Wasser umkristallisieren, beides für Sulfoxyde charakteristische Eigenschaften. Daß noch eine Carbaethoxy-Gruppe vorhanden ist, beweist die Unlöslichkeit in Alkali. Nur beim Erwärmen mit Alkali tritt Lösung ein, da die Verbindung verseift wird.

1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfon.



2 gr des aus Alkohol umkristallisierten 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfids werden in wenig Eisessig gelöst und, während auf dem Wasserbade erwärmt wird, nach und nach, immer in kleinen Portionen,

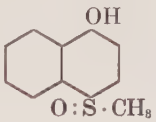
Perhydrol zugegeben, bis eine der Lösung entnommene Probe mit Braunsteinpulver Gasentwicklung zeigt, also Perhydrol im Überschuß vorhanden ist. Läßt man nun die Lösung erkalten, so kristallisieren bald schöne schwach gelb gefärbte Prismen aus. Dieselben werden abfiltriert, mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Aus der Mutterlauge kann durch tropfenweises Zugeben von Wasser noch Substanz gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt incl. der aus der Mutterlauge gewonnenen Menge 1,9 gr.

Das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfon ist leicht löslich in warmem Methyl- und Äthylalkohol in kaltem Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Benzin und Äther. Es kann aus Eisessig und aus Benzol-Benzin umkristallisiert werden. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkristallisiert. Schmelzpunkt 128—129 °.

0,1720 gr Substanz gaben 0,1384 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_5S$	Gefunden:
Molgew. 294,18	
S = 10,90	S = 11,05

1-Naphtol-4-methylsulfoxyd.



2 gr des aus dem Dibromid des Carbaethoxynaphtol-methylsulfids erhaltenen Sulfoxyds werden in 10 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 10 ccm Natron-

lauge auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe wasser-löslich bleibt. Es wird dann filtriert und das Filtrat mit wenig verdünnter Salzsäure versetzt und dadurch das Sulfoxyd ausgefällt. Da es wasser-löslich ist, allerdings bedeutend weniger als das 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfoxyd, ist unnötige Verdünnung zu vermeiden. Der Körper scheidet sich sofort fein kristallinisch ab (feine nahezu farblose Nadeln). Ausbeute 1 gr.

Das 1-Naphtol-4-methylsulfoxyd ist leicht löslich in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Benzin. Aus Chloroform-Benzin kristallisiert der Körper in sehr schönen derben Kristallen. Von beiden Lösungsmitteln ist sehr viel notwendig. Zur Analyse wurde es aus Methylalkohol umkristallisiert, aus dem es sich in feinen, farblosen, verfilzten Nadeln, die unter Aufschäumen bei 157° schmelzen, ausscheidet. Da sich aber diese beim Trocknen im Vacuum schon bei 90° merklich zersetzen, so darf für die Analyse die Substanz nicht über 50° getrocknet werden. Am besten läßt man mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum stehen.

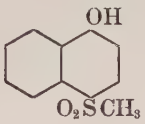
0,1046 gr Substanz gaben 0,1207 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2S$	Gefunden:
Molgew. 206,15	
S = 15,56	S = 15,85

Erhitzt man eine in einem Proberohr befindliche kleine Menge des 1-Naphtol-4-methylsulfoxyds in einem Paraffinbade, so beobachtet man bei 155—157° eine Zersetzung

unter Aufschäumen. Es bildet sich ein schwarzes Produkt, das in Benzol löslich ist. Da es aber sonst schlechte Eigenschaften zeigte, wurde es nicht weiter untersucht.

1-Naphtol-4-methylsulfon.



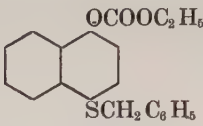
1 gr des 1-Carbaethoxynaphtol-4-methylsulfons werden in wenig Alkohol gelöst und soviel Natronlauge zugegeben, bis die zuerst entstandene Trübung verschwunden und nach kurzem Aufkochen eine vollkommen klare Lösung entstanden ist. Es wird dann noch einige Zeit über freier Flamme erhitzt, filtriert, und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich sofort ein flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Ausbeute 0,6 gr.

Das 1-Naphtol-4-methylsulfon ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Chloroform und sehr schwer löslich in Benzin und Äther. Zur Analyse wurde es aus Methylalkohol umkristallisiert, es entstehen große derbe Kristalle, die bei 227° schmelzen.

0,1664 gr Substanz gaben 0,1744 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3S$	Gefunden:
Molgew. 222,15	
S = 14,43	S = 14,40

1-Carbaethoxynaphtol-4-benzylsulfid.



20 gr des 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptans werden in soviel Alkohol gelöst, daß die Substanz aus der Lösung beim Abkühlen nicht mehr auskristallisiert. Es wird dann schnell mit einer bereitgehaltenen Mischung von 100 ccm Sodalösung und 100 ccm Wasser versetzt und gut geschüttelt, sodaß sich das teilweise wieder ausfallende Ausgangsmaterial ganz fein in der Flüssigkeit verteilt. Darauf wird sofort die berechnete Menge Benzyl-chlorid zuzüglich einem kleinen Überschuß (im ganzen 12 gr) zugegeben und unter Kühlung unter der Wasserleitung kräftig geschüttelt. Es scheidet sich sofort kristallinisch ein schwach gelb gefärbtes Produkt aus, das abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute 27 gr (fast quantitativ).

Das 1-Carbaethoxynaphtol-4-benzylsulfid ist schwer löslich in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, Benzin und Äther. Besonders aus den drei erstgenannten Lösungsmitteln kristallisiert es in langen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln, die bei 99° schmelzen. In Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, kristallisiert aus der Benzollösung durch Zusatz von Benzin, aus der Chloroformlösung durch Zusatz von Äther aber sehr gut. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt stets aus Äthylalkohol unter

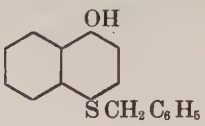
Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, wobei allerdings stets, trotz vollkommenen Eindunstens der Mutterlauge, nur eine Ausbeute von 60—65% des Rohprodukts erzielt werden konnte. Auch bei dem später dargestellten 1-Naphtol-4-benzylsulfid wurde die die Ausbeute nachteilig beeinflussende Wirkung des Kochens mit Tierkohle beim Umkristallisieren beobachtet.

0,1218 gr Substanz gaben 0,0863 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_3S$	Gefunden:
Molgew. 338,21	
S = 9,48	S = 9,73

Einwirkung von Chlor. Bei erschöpfender Chlorierung des 1-Carbaethoxynaphtol-4-benzylsulfids in Chloroformlösung erhält man ein schweres gelbes Öl, das aber nicht zum Erstarren zu bringen ist. Der deutlich wahrnehmbare Geruch von Benzylchlorid bezw. Benzalchlorid deutet darauf hin, daß Spaltung eingetreten ist. Als zweite Komponente sollte man das 1-Carbaethoxynaphtol-4-merkaptanchlorid erwarten. (Vergl. Einleitung). Es wurden auch Versuche angestellt, um diese Verbindung nachzuweisen. So wurde das Öl mit Ammoniak, Sodalösung und Anilin in Reaktion gebracht, um das Amin, das Oxyd und das Anilid darzustellen, in allen Fällen aber wurden Produkte von sehr schlechten Eigenschaften gewonnen. Mit Aceton angerieben, entfärbte sich das gelbe Öl, und es trat deutlich Geruch nach Benzylchlorid auf, doch war auch hier, selbst beim Anreiben mit Methylalkohol, ein festes Produkt nicht zu erhalten.

1-Naphtol-4-benzylsulfid.



4 gr des soeben beschriebenen 1-Carbaethoxy-naphtol-4-benzylsulfids werden in alkoholischer Lösung durch Kochen mit Natronlauge leicht in das 1-Naphtol-4-benzylsulfid übergeführt. Man setzt zu der alkoholischen Lösung zu diesem Zwecke soviel Alkali, daß in der Siedehitze eine klare Lösung entsteht. Hat man dann noch einige Zeit gekocht, so wird nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure gefällt. Das zuerst entstehende Öl wird sofort fest, wenn es mit einem Glasstabe gerieben wird. Nach dem Absaugen wird im Vacuum getrocknet. Ausbeute 2,9 gr.

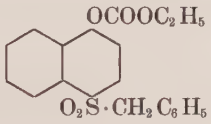
Das 1-Naphtol-4-benzylsulfid ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Benzin, in dem es etwas weniger leicht löslich ist. Um es für die Analyse zu reinigen, wird das Rohprodukt mit Benzol unter Zusatz von Tierkohle gekocht, filtriert, und das Filtrat mit wenig Benzin versetzt. Aus dieser Lösung kristallisiert das 1-Naphtol-4-benzylsulfid in prächtigen, langen, farblosen Nadeln, die bei 105° schmelzen. Allerdings ist aber auch hier, genau wie bei der entsprechenden Carbaethoxy-Benzylverbindung, die Ausbeute selbst beim vollkommenen Abdunsten der Mutterlauge nicht gut, sie beträgt etwa 50% des Rohprodukts. Läßt man das reine 1-Naphtol-4-benzyl-

sulfid zum Trocknen an der Luft stehen, so färben sich die ursprünglich seidenglänzenden Nadeln deutlich blau, es ist deshalb erforderlich, die Kristalle nach dem Absaugen sofort in das Vacuum zum Trocknen zu stellen.

0,1459 gr Substanz gaben 0,1298 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{17}H_{14}OS$	Gefunden:
Molgew. 266,18	
S = 12,05	S = 12,22

1-Carbaethoxynaphtol-4-benzylsulfon.



2 gr des 1-Carbaethoxynaphtol-4-benzylsulfids werden in 15 ccm Eisessig gelöst und zuerst in der Kälte mit etwa der berechneten Menge Perhydrol versetzt und geschüttelt. Dann wird auf dem Wasserbade erwärmt und nach und nach, immer in kleinen Portionen, solange Perhydrol zugesetzt, bis eine auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Wasser und dann wenig Braunsteinpulver versetzte Probe der Lösung Gasentwicklung zeigt, ein Zeichen, daß Perhydrol im Überschuß in der Lösung enthalten ist. Läßt man dann erkalten, so kristallisiert das 1-Carbaethoxynaphtol-4-benzylsulfon bald in reichlicher Menge in Form feiner Nadeln aus. Aus der Mutterlauge wird

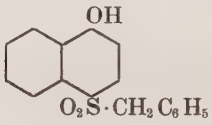
durch vorsichtigen Wasserzusatz noch soviel gewonnen, daß die Gesamtausbeute nahezu quantitativ ist, nämlich 2,1 gr.

Das 1-Carbaethoxynaphtol-4-benzylsulfon ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in warmem Methyl- und Äthylalkohol, und Eisessig, sehr schwer in Benzin und Äther. Zur Analyse wurde es aus Eisessig umkristallisiert. Es bildet sehr feine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 130° schmelzen.

0,1111 gr Substanz gaben 0,0708 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_5S$	Gefunden:
Molgew. 370,21	
S = 8,66	S = 8,76

1-Naphtol-4-benzylsulfon.



Löst man das 1-Carbaethoxynaphtol-4-benzylsulfon in wenig Alkohol, gibt Natronlauge hinzu, und erhitzt solange, bis sich die zuerst beim Zugeben der Natronlauge entstandene Fällung wieder vollkommen gelöst hat, so wird die Carbaethoxy-Gruppe abgespalten und es entsteht das 1-Naphtol-4-benzylsulfon. Es wird aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, abgesaugt, ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

Das 1-Naphtol-4-benzylsulfon ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol, Benzin, Äther und Chloroform. Zur Analyse wurde es aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert; die ausgeschiedenen fast farblosen Nadeln schmelzen bei 210°.

0,1786 gr Substanz gaben 0,1422 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3S$	Gefunden:
Molgew. 298,18	
S = 10,76	S = 10,94

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern:

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. von Auwers

und **Herrn Prof. Dr. K. Fries**

für ihre gütige Unterstützung und ihren mir stets gern erteilten Rat meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Julius Ruppersberg, evangelischen Bekenntnisses, Preuße, wurde am 24. Oktober 1886 zu Marburg als Sohn des jetzt verstorbenen Apothekenbesitzers Eduard Ruppersberg geboren. Zunächst besuchte ich die Vorschule des Gymnasiums meiner Vaterstadt und trat dann in dieses ein. Bis Herbst 1900 gehörte ich dieser Anstalt an, wurde dann auf einer Privatschule unterrichtet und besuchte nun bis Ostern 1904 das Städtische Realgymnasium zu Cassel. In den folgenden drei Jahren besuchte ich die Oberrealschule meiner Vaterstadt und bestand Ostern 1907 die Reifeprüfung. Ich bezog dann die Universität Marburg, um Naturwissenschaften zu studieren. Am 28. Januar 1910 bestand ich das Verbandsexamen in anorganischer und organischer Chemie und am 3. März 1914 das Examen rigorosum. Seitdem halte ich mich in meiner Vaterstadt auf.